

Бислойные порфирин–графеновые темплаты для самосборки металл–органических каркасов на поверхности

Е. В. Ермакова,^a Ю. Ю. Енакиева,^a И. Н. Мешков,^a А. Е. Баранчиков,^b
А. И. Звягина,^a Ю. Г. Горбунова,^{a,b} А. Ю. Цивадзе,^a М. А. Калинина,^a
В. В. Арсланов^{a@}

^aИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Россия

^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

[@]E-mail: vladimir.arslanov@gmail.com

*Предложена новая стратегия формирования бислойного порфирина-графенового темплата для инициирования сборки различных органических или гибридных пленок, в том числе, поверхностных металл-органических каркасов, на твердых подложках. Эта стратегия включает одношаговую сборку бислоя на поверхности жидкости из организованного монослоя функционализированного порфирина и адсорбционного слоя оксида графена. Поведение монослоев комплексов цинка с тетрапиридилпорфирином и тетракарбоксифенилпорфирином изучено на поверхностях деионизированной воды, водного раствора ацетата цинка, водного раствора оксида графена (ОГ) и водного раствора оксида графена в присутствии ацетата цинка. Методами поверхностных весов Ленгмюра, *in situ* оптоволоконной электронной спектроскопии поглощения и флуоресцентной спектроскопии определена молекулярная организация пленок и продемонстрировано влияние на нее катионов цинка и/или адсорбционного слоя ОГ. Интенсивные взаимодействия между компонентами бислоя приводят к существенному смещению изотерм сжатия и тушению флуоресценции порфиринов. Природа мезо-заместителей порфиринов влияет как на структуру бислоя на поверхности жидкости, так и на морфологию бислоев, перенесенных на твердую подложку методом Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ). Предлагаемый нами подход интересен тем, что при переносе бислоя из прочно связанных слоев порфирина и ОГ на твердую подложку влияние последней на изменение структуры органического слоя экранируется слоем ОГ. В тоже время, благодаря особенностям ОГ, бислой прочно закрепляется на твердой подложке, что препятствует его десорбции при наращивании пленки методами ЛБ или послойной сборки. Одним из важнейших достоинств предлагаемой стратегии является возможность создавать темплаты на твердых подложках любой природы без использования самоорганизованных монослоев.*

Ключевые слова: мезо-Замещенные порфирины, комплексы цинка, оксид графена, бислойный темплат, монослой Ленгмюра, пленки Ленгмюра-Блоджетт, ПОВМОК.

Введение

Модифицирование поверхности относится к одному из ключевых направлений физики и химии, обеспечивающих совершенствование или изменение поверхностных свойств материалов. Нанесение на подложку модификатора в количестве от долей монослоя до многослойных покрытий различного состава, толщины и организации коренным образом преобразует характеристики ее поверхности, обеспечивая использование такой трансформированной подложки для решения разнообразных научных и практических задач.

Отличие от модификаторов поверхности неорганической природы, исследование которых имеет длительную историю, использование органических материалов только набирает силу. Действительно, для неорганических материалов достаточно хорошо разработаны

способы и условия нанесения наноструктурированных систем на поверхности твердых подложек, методы контроля их структуры, морфологии и свойств.^[1-4] Подходы к формированию организованных слоев органических молекул развиты в меньшей степени. В тоже время, это направление имеет большие перспективы благодаря разнообразию функциональных (модульных) молекул (их синтез продолжается с высокой интенсивностью), мягкости условий супрамолекулярной сборки, адаптивности систем к условиям функционирования и большому числу практически важных областей, которые не могут развиваться без таких объектов.

Создание гибридных органических-неорганических структур как в объеме, так и на поверхности является естественным продолжением этих двух направлений.^[5-7] Среди таких гибридных материалов металл-органические каркасы (МОК) представляют собой один

Bilayer Porphyrin–Graphene Templates for Self–Assembly of Metal–Organic Frameworks on the Surface

E. V. Ermakova,^a Yu. Yu. Enakieva,^a I. N. Meshkov,^a A. E. Baranchikov,^b
A. I. Zvyagina,^a Yu. G. Gorbunova,^{a,b} A. Yu. Tsivadze,^a M. A. Kalinina,^a
and V. V. Arslanov^{a@}

^a*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, 119071 Moscow, Russia*

^b*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia*

[@]*Corresponding author E-mail: vladimir.arslanov@gmail.com*

Herein, we describe a new strategy for the formation of bilayer porphyrin-graphene templates to initiate the assembly of various organic or hybrid films including surface metal-organic frameworks on solid substrates. This strategy involves a one-step assembly of a bilayer from the ordered monolayer of functionalized porphyrin and the adsorption layer of graphene oxide at the air-water interface. The behavior of the monolayers of tetrapyrroldiporphyrin and tetracarboxylphenylporphyrin zinc complexes was studied on the surface of deionized water, aqueous solutions of zinc acetate, graphene oxide and graphene oxide in the presence of zinc acetate. By using a combination of the Langmuir surface method, in situ fiber optic UV-Vis absorption spectroscopy and fluorescence spectroscopy, we determined the molecular organization of the porphyrin films on surface of pure water. The effects of zinc cations and/or the adsorption layer of the graphene oxide on this organization were demonstrated. Strong interactions between the components of the bilayer lead to a substantial shift in the compression isotherms as well as to the quenching of the fluorescence of the porphyrins. The nature of the substituents in the porphyrin structure influences both the structure of the bilayer on the surface of liquid and the morphology of the bilayers transferred onto the solid substrate by the Langmuir-Blodgett technique. The most attractive aspect of our method is a screening of the structure of organic layer from the influence of the underlying solid surface by the GO layer, when the bilayer of tightly bound porphyrin and GO is transferred onto the solid substrate. Because of the specific properties of GO, the resulting bilayer is firmly anchored to the surface, which inhibits desorption of the bilayer material in a course of further bottom-up assembly via Langmuir-Blodgett technique or layer-by-layer assembly. One of the most important advantages of the proposed strategy is the opportunity for creating templates on solid substrates with different nature without use of self-assembled monolayers.

Keywords: Zinc complexes, *meso*-substituted porphyrins, graphene oxide, bilayer templates, Langmuir monolayers, Langmuir-Blodgett films, SURMOFs.

из ярких примеров удачного симбиоза органических и неорганических материалов.^[8,9] Используя достоинства супрамолекулярного инструментария сборки, - технологичность в отношении среды и условий сборки, а также вариативность строительных элементов обоих типов, – можно получать разнообразные структуры, функциональные свойства которых дополнительно настраиваются путем постсинтетической модификации координационных сеток.

Потенциальные возможности использования МОК в таких областях науки и техники, как адсорбция и разделение газов, оптоэлектроника, сенсорики, катализ и многих других уже продемонстрированы на примере большого числа систем.^[10-14]

Для многих из этих областей требуется, чтобы металлоорганические каркасы формировались в виде тонких пленок на твердых подложках, а также мембран, что объясняет большой интерес к разработке способов получения и исследованию структуры и свойств этого типа МОК. Особые свойства таких иммобилизованных на поверхности систем, отличающие их от объемных

аналогов, требуют и специальных методов их сборки, учитывающих состав МОК и природу подложки, толщину пленки и ориентацию ее элементов.

Такие закрепленные на поверхности тонкопленочные кристаллические МОК-архитектуры с управляемой ориентацией и толщиной принято называть ПОВМОК. В простейшем случае их получают при контакте маточного раствора, содержащего все компоненты растущего пористого материала с поверхностью подложки. Развитие этого подхода привело к разработке более совершенного метода послойной жидкофазной эпитакии, который стал широко использоваться для получения ультратонких кристаллических, высоко ориентированных многослойных ПОВМОК с управляемыми толщиной и составом слоев.^[15-17] Фактически, эта технология «снизу-вверх» («bottom-up») является близким аналогом хорошо известного и практически важного метода послойной самосборки разноименно заряженных полиэлектролитов^[18] и состоит в последовательном выдерживании подложки в растворах органического и неорганического компонента с промежуточной промывкой образующейся пленки.

Другой давно и хорошо известный метод сборки, популярность и полезность которого периодически и резко возрастают с появлением новых классов соединений, типов материалов, областей применения – это метод Ленгмюра-Блоджетт.

В последнее время он широко используется в качестве мощного ассемблера нанообъектов, позволяющего собирать протяженные ориентированные пленки на жидких и твердых подложках толщиной от монослоя (поверхность жидкости и твердого тела) до сотен монослоев (поверхность твердого тела). Достоинство этого метода состоит в возможности получать однородные образцы на большой площади, а также исследовать взаимодействия водорастворимых частиц, например, катионов, введенных в субфазу, с хромофорным веществом (лиганды, рецепторы) монослоя, что позволяет достаточно просто с использованием оптоволоконной электронной спектроскопии определять эффективность соответствующих взаимодействий.^[19,20]

Практически при любом способе сборки ПОВМОК для их закрепления на поверхности или инициирования «bottom-up» роста используются самоорганизованные монослои тиолатов или силанов. Поскольку самоорганизованные монослои подходят далеко не для всех подложек и для формирования на них ПОВМОК часто требуются высокие температуры и длительное время, то существует серьезная проблема адгезии и стабильности покрытий.^[21-24] Кроме того, для решения многих практических задач ПОВМОК формируются на проводящих электродах (металлы, ИТО и др.). В этом случае присутствие на поверхности изолирующих слоев нежелательно.

В последние годы значительный интерес проявляется к получению 3D МОК-композитов, содержащих в качестве наполнителя оксид графена (ОГ).^[25,26]

В тоже время, задача получения тонкопленочных МОК на поверхности ОГ большой площади пока находится на стадии разработки, а работы по созданию таких систем, содержащих порфириновые МОК, нам неизвестны.

Планарная конфигурация и богатство ароматических электронов роднит дискотические порфирины и графеновые материалы. Поэтому неудивительно, что эта пара обратила на себя внимание исследователей, как только графен стал доступным и перспективы его использования в сочетании с органическими хромофорами стали очевидными. Частично возможности такого рода гибридных систем были ранее продемонстрированы на примере порфиринов и углеродных нанотрубок и фуллеренов.^[27-29] Кроме того, оказалось, что порфирин может быть полезен уже на стадии получения графена.^[30]

Благодаря огромному количеству уже существующих производных порфирина и, по крайней мере, двум 2D углеродным материалам (графен и оксид графена), которые также легко модифицируются, исследования гибридных систем порфирин-графен и порфирин-ОГ в последнее время развиваются по различным направлениям.^[31-36]

Уникальность графена и его производных, обусловленная 2D структурой лепестков, может быть использована для решения проблемы адгезии к подложкам

и стабильности органических и гибридных покрытий, включая МОК. Благодаря предельно малой толщине мембраны, оксид графена при контакте с твердой подложкой может эффективно покрывать всю площадь, выбирая нано- и микронеровности поверхности, и, тем самым, приближаться к поверхности на расстояния, недоступные при контакте обычных твердых тел, в том числе и тех, которые имеют гладкие поверхности.^[37-39] На таких расстояниях могут быть реализованы не только силы Ван-дер-Ваальса и Казимира, но и специфические взаимодействия. В этом отношении модифицированные графеновые нанолепестки могут стать не только реальной альтернативой самоорганизованным монослоям, но и решать другие проблемы планарных гибридных структур.

Протяженные слои ОГ на твердых подложках могут быть получены двумя близкими методами «мягкой» химии: переносом монослоев Ленгмюра с поверхности раздела воздух-вода и адсорбционных слоев ОГ с поверхности раздела масло-вода.

Последний метод использовали для получения протяженных слоев ОГ на поверхности раздела пентан-вода с последующим испарением легколетучего растворителя,^[40] а также восстановленного ОГ на поверхности раздела толуол-вода.^[41] При использовании для этой цели метода монослоев Ленгмюра приходится сталкиваться с проблемой, связанной с так называемой «поверхностной активностью» ОГ. Существо этой проблемы состоит в том, что само определение метода поверхностных весов Ленгмюра как метода «нерастворимых монослоев» исключает его использование для частично растворимых ПАВ, а в расширительной интерпретации – и частично растворимых наночастиц. Растворимый в воде оксид графена относится именно к этой категории, хотя имеет свои особенности: его растворимость зависит от размера частиц. Большие частицы ОГ (десятки мкм) напоминают водорастворимые макромолекулы (белки и полимеры), которые способны формировать классические монослои Ленгмюра благодаря кинетическим особенностям их поведения на поверхности воды. Чтобы получить нерастворимый монослой ОГ, требуется затрата больших усилий: формирование из водно-спиртового раствора, большая продолжительность процесса нанесения монослоя из большого объема раствора, большие размеры лепестков, использование специальных приемов (добавка в субфазу органических растворителей, продувка газами и др.).^[40,42-44] Невозможно осуществить формирование стабильных монослоев Ленгмюра путем адсорбции ОГ на поверхности его водного раствора. Более того, в соответствии с нашими измерениями, адсорбция ОГ не вызывает понижения поверхностного натяжения воды. Поэтому свойство ОГ концентрироваться на поверхности водной дисперсии точнее связывать не с его «поверхностной активностью»,^[45,46] а с «адсорбционной активностью».

В настоящей работе мы предприняли попытку объединения достоинств обоих способов получения монослоев ОГ, основываясь на следующих соображениях. Легкость получения стабильных адсорбционных слоев на поверхности раздела масло/вода,^[40] определяется тем, что адсорбция ОГ на межфазной поверхности приводит к более полной компенсации участков поверхности ОГ с различной энергией, чем в том случае, когда второй

фазой является воздух. Поэтому стабильность адслоев на межфазной поверхности существенно выше. В настоящей работе мы предлагаем заменить масляную фазу монослоем органического вещества. При такой замене компенсация избытка поверхностной энергии твердой частицы остаётся высокой. При наличии функциональных групп у компонентов можно использовать одну из замечательных особенностей метода Ленгмюра – возможность связывания компонентов из субфазы, которое, как правило, приводит к закреплению этого компонента на/в монослое. Этот подход широко используется при анализе сенсорных свойств лигандов, для исследования реакций в монослоях, моделирования диффузионных процессов в мембранах и др. Следовательно, наличие специфических взаимодействий между молекулами монослоя и адслоем наночастиц может значительно повысить стабильность бислойной системы.

На наш взгляд, эта простая стратегия позволяет в один шаг создавать на поверхности жидкости сложный бислойный темплат из организованной пленки функционализированного порфирина и адсорбционного слоя оксида графена. После переноса бислоя на твердую подложку методом Ленгмюра-Блоджетт (Ленгмюра-Шефера) он используется в качестве темплата для сборки органических или гибридных пленок, в том числе, ПО-ВМОК. Важный момент предлагаемого подхода состоит в возможности реализации известного эффекта стабилизации 2D структуры графена поверхностью подложки, на которую он нанесен. В свободном состоянии графен имеет волнообразную поверхность с латеральным размером отдельной неоднородности до 10 нм и высотой около 1 нм.

Мы полагаем, что для получения протяженных однородно ориентированных пленок армированного порфирином ОГ этот подход имеет определенные преимущества перед сборкой монослоя ОГ методом Ленгмюра, или переносом с межфазной поверхности. В настоящей работе мы продемонстрируем справедливость и полезность предлагаемого подхода.

Экспериментальная часть

Коммерчески доступные исходные соединения 5,10,15,20-тетра(4-пиридил)-21Н,23Н-порфирин (TPyP) и 5,10,15,20-тетра(4-карбоксифенил)-21Н,23Н-порфирин (TCPP) (Aldrich) использовали без предварительной очистки. Их комплексы с цинком (ZnTPyP и ZnTCPP) получали по описанной методике.^[47,48]

Хлороформ (analytical grade) (Merck) перегоняли над CaH₂. Метанол (99.8 %, Merck), оксид графена (2 мг/мл, дисперсия в воде, Aldrich) и ацетат цинка (98 %, Aldrich) использовали без предварительной очистки.

Растворы ZnTPyP и ZnTCPP готовили путем растворения навески в хлороформе (20 мл) с добавлением 10 мкл метанола ($C_{\text{порф}} = 0.08$ mM), т.е. соотношение хлороформ:метанол составляло 2000:1.

В качестве субфазы использовали деионизированную воду 18 МОм·см (“Водолей”, НПП “Химэлектроника”). Для нанесения формирующих монослои растворов использовали микропипетки Gilson “Distri-man”. Изотермы сжатия монослоев получали с помощью установки 1000-2 KSV Minitrough (Финляндия), оборудованной тефлоновой ванной Ленгмюра,

тефлоновыми гидрофобными барьерами, весами Вильгельми (платиновая пластинка) для определения поверхностного давления монослоя (π), а также устройством для автоматизированного переноса монослоев на твердые подложки, который осуществляли методом Ленгмюра-Блоджетт, поддерживая постоянным поверхностное давление.

Электронные спектры поглощения монослоев на поверхности водной субфазы в диапазоне длин волн от 200 до 800 нм регистрировали с помощью оптоволоконного спектрофотометра AvaSpec-2048 FT-SPU (Нидерланды). Рефлектометрический пробник UV/VIS с диаметром волокна 400 мкм, объединенный с 6-волоконным облучающим кабелем, располагали перпендикулярно исследуемой поверхности на расстоянии 2–3 мм от монослоя.

Спектры флуоресценции монослоев получали с помощью оптоволоконного спектрофотометра «AvaSpec-2048» (Нидерланды) с использованием дополнительных светодиодов. Светодиоды размещали непосредственно над монослоем так, чтобы угол падения возбуждающего света на поверхность субфазы составлял 45 градусов. Длина волны возбуждающего света соответствовала длине волны максимально близкой к λ_{max} полосы поглощения Core (430 нм).

СЭМ микрофотографии получали с помощью сканирующего электронного микроскопа FEI Zeiss Supra 55 (FEI-SEM, Carl Zeiss, Germany) при ускоряющем напряжении 2–15 кВ с 4–6 мм рабочим расстоянием. Обработка изображений проводилась с использованием вторичного электронного детектора In-Lens. Для проведения СЭМ измерений, пленки Ленгмюра-Блоджетт комплексов порфиринов с цинком переносили с поверхности водного раствора оксида графена (0.01 мг/мл) в присутствии ацетата цинка (1 mM) при 5 мН/м на поверхность кремниевых подложек. Измерения проведены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

Результаты и обсуждение

На Рисунке 1 представлены изотермы сжатия монослоев ZnTPyP и ZnTCPP на поверхности деионизированной воды, а также водного раствора ацетата цинка, водного раствора оксида графена и водного раствора, содержащего ацетат цинка и оксид графена. На поверхности чистой воды кривые имеют аналогичную форму для обоих порфиринов и предельные площади их монослоев (A_{∞}) не сильно отличаются. Эти характеристики, а также высокие значения поверхностных давлений разрушения монослоев указывают на формирование стабильных пленок, в которых при относительно высоких π (>10 мН/м) ориентация плоскостей макроциклов близка к перпендикулярной поверхности подложки.

Следовательно, несмотря на различный химический состав *мезо*-заместителей, организация монослоев порфиринов на поверхности чистой воды не сильно отличается, причем, если роль периферийных полярных групп состоит в распределении молекул по поверхности в начале процесса формирования монослоя, то его окончательная плотная структура определяется стекинговыми взаимодействиями между тетрапиррольными макроциклами. Введение в субфазу ацетата цинка принципиально не влияет на форму изотермы сжатия монослоя ZnTPyP, хотя и приводит к сдвигу изотермы к большим площадям. Сравнительно небольшая величина этого сдвига обусловлена невысокой скоростью реакции комплексообразования в монослое между периферийными пиридилными группам ZnTPyP и Zn²⁺ при сравнительно небольших

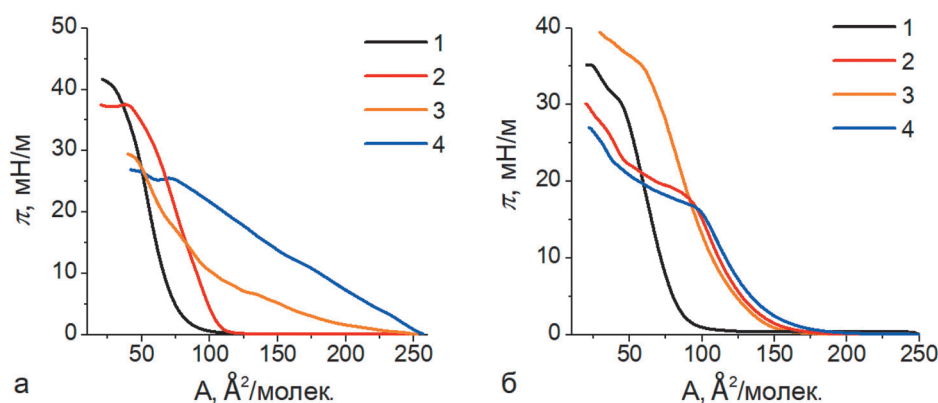


Рисунок 1. Изотермы сжатия монослоев ZnTPyP (а), ZnTCPP (б) на поверхности деионизированной воды (1), водного раствора ацетата цинка (1 мМ) (2), водного раствора оксида графена (0.01 мг/мл) (3), водного раствора оксида графена (0.01 мг/мл) в присутствии ацетата цинка (1 мМ) (4). Перед сжатием монослои порфиринов выдерживали в течение 60 минут.

концентрациях соли цинка в субфазе (1 мМ). Неполная реакция комплексообразования по пиридинным группам не может привести к коренной перестройке структуры всего монослоя, как в случае высоких концентраций соли цинка.^[49,50] В тоже время, для порфирина с четырьмя карбоксильными группами (ZnTCPP) изотерма сильно смещается к большим площадям и существенно изменяется форма кривой. Это указывает как на более эффективные взаимодействия катионов цинка с карбоксилатными группами, чем с пиридинными при данной концентрации соли цинка в субфазе, так и на значительную долю молекул порфирина, имеющих горизонтальную ориентацию при формировании пленки. Очевидно, что точка излома изотермы, после которой поверхностное давление слабо изменяется с уменьшением площади, отвечает началу образования 2D металлоорганического каркаса (МОК) из первичных элементов - молекул симметричного тетракарбоксилатного порфирина - и вторичных строительных элементов сетки в виде гребного колеса, получающихся при координации карбоксильных групп с катионами цинка.^[51] Самопроизвольный процесс сборки координационного полимера не требует значительных энергетических затрат, что отражается в наличии участка изотермы после точки излома с высокой сжимаемостью. Аналогичное поведение имеет место при 2D кристаллизации истинного монослоя классического дифильного соединения. В случае монослоя ZnTPyP, в силу указанных причин, образование 2D МОК происходит с участием небольшой доли монослоя и для этого требуются более высокие поверхностные давления.

Введение ОГ в субфазу под монослой ZnTPyP вызывает существенное расширение пленки: площадь начала роста поверхностного давления увеличивается более чем в 3 раза и характер увеличения поверхностного давления отражает наличие двух состояний пленки – расширенного и конденсированного (Рисунок 1а, кривая 3). Отметим, что, несмотря на часто декларируемые поверхностную активность ОГ и аналогию его поведения с классическими ПАВ, согласно нашим данным, нанолепестки ОГ, в отличие от дифильных соединений, неспособны понижать поверхностное натяжение водных растворов (дис-

персий). Кроме того, попытка записать изотерму сжатия для раствора оксида графена без монослоя порфирина не увенчалась успехом: нулевое значение поверхностного давления сохраняется во всей области площадей. Следовательно, наличие монослоя инициирует адсорбцию ОГ на поверхности раздела и его взаимодействие с веществом монослоя. Аналогичный эффект расширения монослоя наблюдается и для ZnTCPP, при этом низкая сжимаемость уже при больших площадях указывает на более интенсивные взаимодействия между функциональными группами ОГ и карбоксильными группами порфирина. Таким образом, оксид графена действует на монослой тетразамещенных порфиринов в той же манере, что и катионы переходных металлов, введенные в субфазу в больших концентрациях.^[50]

Наконец, введение в субфазу и ZnAc_2 , и ОГ приводит к значительному увеличению сопротивления сжатию монослоя ZnTPyP уже при больших площадях, сопоставимых с планарной ориентацией молекул порфирина в монослой (Рисунок 1а, кривая 4). Следовательно, монослой на поверхности воды не только выполняет ту же функцию, что и межфазная поверхность вода-масло, способствуя адсорбции ОГ из водной субфазы,^[40] но и закрепляет оксид графена. Изотерма сжатия монослоя ZnTCPP на субфазе, содержащей соль цинка и ОГ (Рисунок 1б, кривая 4), отражает процесс образования МОК, фактически повторяя изотерму для системы без ОГ. Очевидно, что энергетически выгодный и высокоскоростной процесс самосборки ПОВМОК превалирует над процессами адсорбции и взаимодействия ОГ с монослоем на начальных стадиях формирования системы. Адсорбция оксида графена закрепляет уже сформировавшуюся МОК-архитектуру. На Рисунке 2 показаны схемы монослоев двух порфиринов на субфазе, содержащей оксид графена и ацетат цинка, на начальных этапах формирования бислойных структур. Схемы отражают различия в скоростях образования 2D МОК структур для ZnTPyP и ZnTCPP.

Отметим, что для монослоя тетрафенилпорфирина (без функциональных групп) также наблюдается адсорбция и взаимодействие с ОГ. Однако замена функцио-

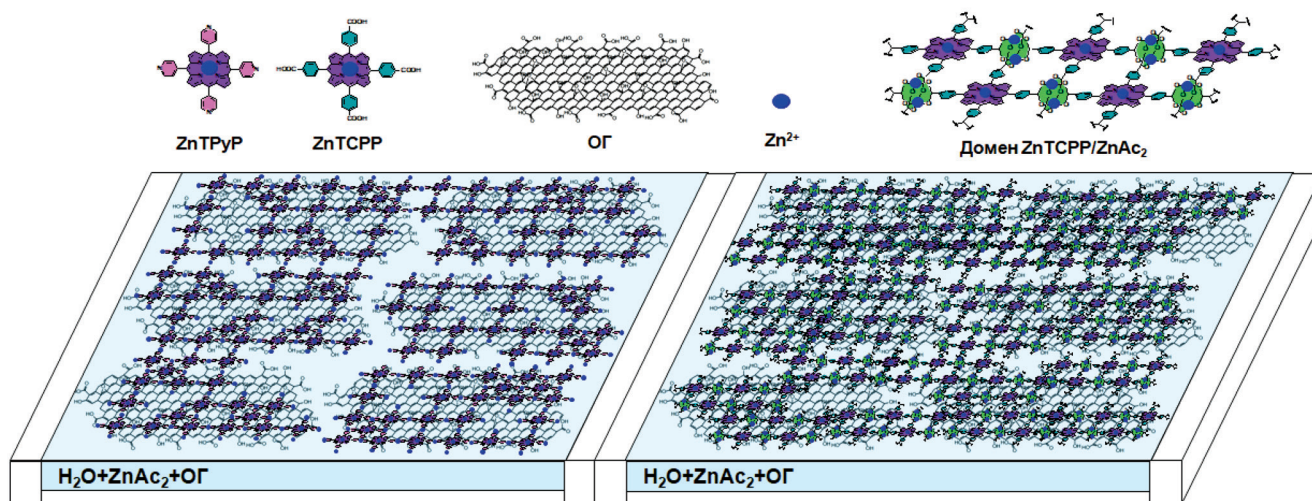


Рисунок 2. Схема, демонстрирующая планарную ориентацию молекул порфиринов ZnTPyP и ZnTCPP на поверхности водного раствора оксида графена в присутствии ацетата цинка.

нальных групп на фенильные снижает эффективность взаимодействий, что уменьшает сдвиг изотерм в сторону больших площадей по сравнению с монослоем ZnTPyP и ZnTCPP .

На Рисунке 3 показаны СЭМ микрофотографии пленок порфиринов ZnTPyP и ZnTCPP , полученных на поверхности водного раствора оксида графена в присутствии ацетата цинка. После выдержки в течение 60 минут, монослои сжимали до 5 мН/м и переносили на поверхность кремниевой подложки методом Ленгмюра-Блоджетт. Из Рисунка 3а видно, что пленка на основе ZnTPyP состоит из прерывистой ажурной сетки с четко различимыми элементами в виде плоских кольцевых фигур неправильной формы, располагающихся на лепестках оксида графена. Сетки образуются в результате разветвления 1D элементов. Образование такой структуры находится в согласии с данными, полученными для этой системы на основании изотерм сжатия: практически линейное увеличение поверхностного давления обусловлено уплотнением гибридного монослоя, которое сопровождается вытеснением с по-

верхности воды молекул порфирина и формированием 2D МОК на лепестках ОГ. Отсутствие сплошной сетки отражается на сравнительно невысоких π , достигаемых при сжатии этой системы (Рисунок 1а, кривая 4).

В случае пленки ZnTCPP , полученной на поверхности водного раствора оксида графена и ацетата цинка, СЭМ микрофотография (Рисунок 3б) демонстрирует высокую однородность пленки на большой площади. Пленка состоит из элементов-зерен, плотно упакованных на лепестках ОГ. На вставке виден нанолепесток ОГ, через поверхность которого протянулись тонкие нити 1D МОК-структуры, начало и конец которых располагаются в массиве пленки. Такие же нити присутствуют и на ее поверхности. В пленке, выдержанной в течение месяца на воздухе, в результате релаксационных процессов, обусловленных изменением упаковки элементов МОК-структуры, образуются трещины с неровными краями. Очевидно, что выводы, сделанные на основании данных изотерм сжатия о формировании плотной МОК-структуры системой $\text{ZnTCPP/ZnAc}_2/\text{ОГ}$, согласуются с изображением пленки на микрофотографиях

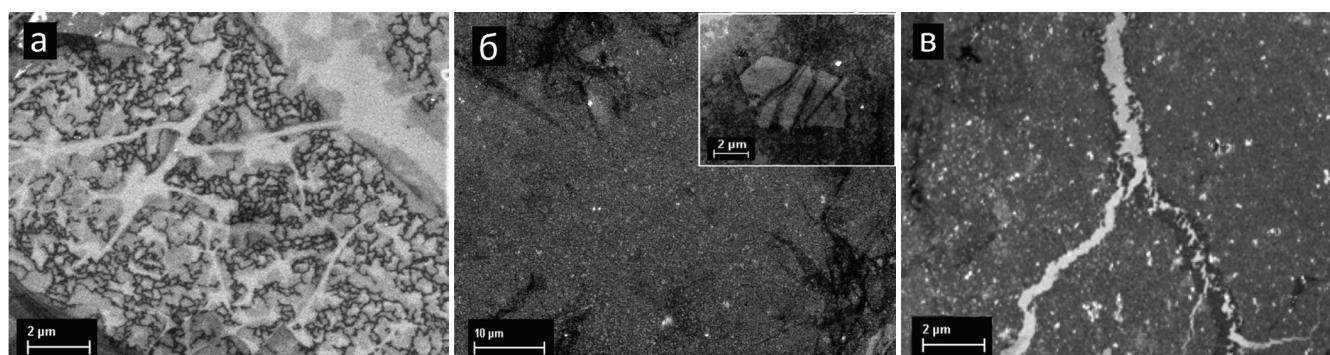


Рисунок 3. СЭМ микрофотографии пленок порфиринов ZnTPyP (а) и ZnTCPP (б, в), сформированных на поверхности водного раствора оксида графена (0.01 мг/мл) в присутствии ацетата цинка (1 мМ). После выдержки в течение 60 минут, монослои сжимали до 5 мН/м и переносили на поверхность кремниевой подложки методом Ленгмюра-Блоджетт. (в) — СЭМ микрофотография пленки ZnTCPP (б) через 30 дней.

(Рисунок 3б,в). Отметим, что структура пленки ZnTPyP при аналогичной выдержке не претерпевает изменений благодаря наличию достаточного свободного объема для протекания релаксационных процессов.

Взаимодействия ZnTPyP и ZnTCPP с ZnAc₂ и ОГ, введенными в субфазу по отдельности и вместе, изменяют молекулярную организацию дискотиков в монослое, что приводит к заметным оптическим превращениям. Спектры поглощения монослоев порфиринов на поверхности деионизированной воды (Рисунок 4а,б) содержат в области Sore две интенсивные полосы, более четко проявляющиеся для монослоя ZnTPyP. Это указывает на существование в монослоях ZnTPyP и ZnTCPP двух типов структур с различным расположением моментов перехода.^[52-54] Поскольку при сжатии монослоя увеличивается только интенсивность полос, а форма спектров практически не изменяется, можно утверждать, что при растекании монослоя на поверхности воды образуются два типа доменов, в одном из которых ориентация плоскостей порфирина близка к параллельной поверхности субфазы, а в другом перпендикулярной. Четкость проявления этих полос определяется расположением элементов оптоволоконного спектрометра. Электрический вектор строго вертикально направленного потока возбуждающего излучения располагается параллельно моменту перехода молекулы порфирина, имеющей ориентацию макроцикла, параллельную поверхности субфазы. В этом случае интенсивность считываемой

информации будет высокой (максимальной) – длинноволновая полоса Sore.

Соответственно, близкая к перпендикулярной ориентация плоскостей макроциклов во втором типе доменов будет давать полосы с существенно меньшей интенсивностью (коротковолновая полоса). На поверхности чистой воды сжатие монослоя приводит лишь к его уплотнению без изменения ориентации молекул в доменах. Тот факт, что форма спектров не изменяется даже при высоких поверхностных давлениях, а также в режиме сжатия-расширения указывает на отсутствие обмена молекулами между доменами, который приводил бы к изменению размеров домена одного типа за счет другого. Различие в положении полос электронных спектров поглощения связано с различной природой карбоксильного и пиридинного мезо-заместителей.

При введении в субфазу ацетата цинка или ОГ в случае монослоя ZnTPyP исчезает коротковолновая B-полоса, тогда как для монослоя ZnTCPP – длинноволновая B-полоса. Тот же эффект наблюдается и для монослоев обоих порфиринов на субфазе, содержащей смесь ацетата цинка и ОГ (Рисунок 4в,г). Эти изменения коррелируют с поведением изотерм сжатия и морфологией пленок двух дискотиков. Существенно более высокие площади монослоя ZnTPyP, достигаемые на смешанной субфазе, и растянутая сетчатая структура пленки соответствуют ориентации плоскостей макроциклов, близкой к параллельной поверхности жидкой подложки (face-on

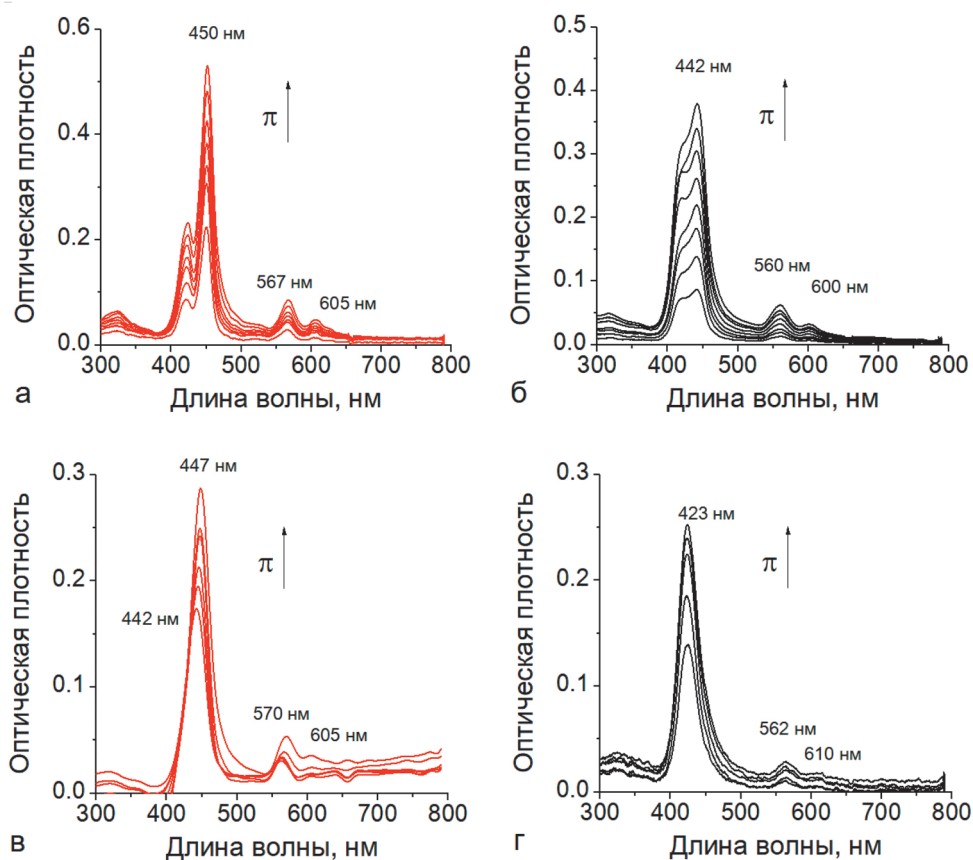


Рисунок 4. *In situ* спектры поглощения монослоев ZnTPyP (а, в) и ZnTCPP (б, г) на поверхности чистой воды (а, б) и водного раствора оксида графена в присутствии ацетата цинка (в, г). Монослои перед сжатием выдерживали в течение 60 минут. Спектры записывали в процессе сжатия монослоя, π изменялось от 0 до 35 мН/м (а, б) и от 0 до 25 мН/м (в, г).

ориентация, длинноволновая полоса Core). Более плотная структура пленки ZnTCPP вместе с положением и формой изотерм сжатия отражают наличие молекул, ориентация плоскостей которых близка к вертикальной (edge-on ориентация, коротковолновая полоса Core). Наряду с электронными спектрами поглощения, важная информация о взаимодействиях между порфиринами и графеном в бислойных системах в возбужденном состоянии была получена из анализа эмиссионных спектров. На Рисунке 5а показаны спектры флуоресценции монослоев ZnTPyP и ZnTCPP на поверхности деионизированной воды. Две полосы в эмиссионных спектрах в области 615–620 нм и 650–660 нм, характерные для растворов металлокомплексов порфиринов, в монослоях содержат также полосу в области 700–720 нм, обычно наблюдаемую в спектре свободного основания. Очевидно, появление этой полосы обусловлено наличием в формирующих монослой растворах свободных порфириновых оснований H_2TPyP и H_2TCPP , образовавшихся в результате частичного деметаллирования соответствующих комплексов.

Как видно из Рисунка 5б, эта полоса исчезает при введении в субфазу катионов цинка, что указывает на металлизацию свободных оснований в монослоях.^[50] Катионы цинка также резко снижают интенсивность флуоресценции монослоев. На Рисунке 5б в качестве примера приведены данные для монослоя ZnTPyP. Дезактивация энергии возбуждения может быть реализована несколькими путями. Один из них определяется связыванием катионов цинка с *мезо*-заместителями, что приводит к усилению акцепторных свойств этой части молекулы. Второй путь связан с уплощением (flattening) молекул, которое облегчает перенос энергии с макроцикла на периферию. Поскольку ионы Zn^{2+} объединяют молекулы в ансамбли, то имеется возможность тушения за счет резонансного переноса энергии флуоресценции между мономером и агрегатом.^[55]

Введение ОГ в субфазу уменьшает интенсивность флуоресценции монослоя ZnTPyP примерно в 6 раз уже через 15 мин, что указывает на сильные взаимодействия между лепестками ОГ и порфирином (Рисунок 5б,

спектр 3). При этом светособирающий порфириновый комплекс выполняет роль антенны, которая эффективно поглощает свет и переносит энергию возбуждения (или электрон) на оксид графена, являющийся акцептором.^[56] Катионы цинка, добавленные в субфазу к оксиду графена, промотируют эффект тушения благодаря усилению взаимодействий между компонентами бислоев. Во всех случаях увеличение времени контакта монослоя ZnTPyP с компонентами, присутствующими в субфазе, обеспечивает более эффективное тушение флуоресценции порфирина.

Выводы

В настоящей работе предложена новая стратегия, позволяющая формировать бислойный порфирин-ОГ темплат для сборки различных, в том числе и порфириновых, архитектур на твердых подложках. Сложный бислойный темплат собирается в один шаг на поверхности жидкости из организованной пленки функционализированного порфирина и адсорбционного слоя оксида графена. После переноса бислоя на твердую подложку методом Ленгмюра-Блоджетт он используется в качестве темплата для сборки органических или гибридных пленок, в том числе, ПОВМОК.

Предлагаемый подход к сборке темплат для ПОВМОК интересен тем, что при переносе бислоя из прочно связанных слоев порфирина и ОГ на твердую подложку влияние последней на изменение структуры органического слоя экранируется слоем ОГ. В тоже время, благодаря особенностям ОГ, бислой прочно закрепляется на твердой подложке. Это позволяет сразу решить несколько актуальных проблем формирования ПОВМОК: (1) создавать темплат на твердой подложке любой природы без использования самоорганизованных монослоев при эпитаксиальном выращивании координационных полимеров; (2) исключить влияние твердой подложки на перестройку структуры монослоя при его переносе с поверхность жидкости методом Ленгмюра-Блоджетт; (3) предотвратить десорбцию

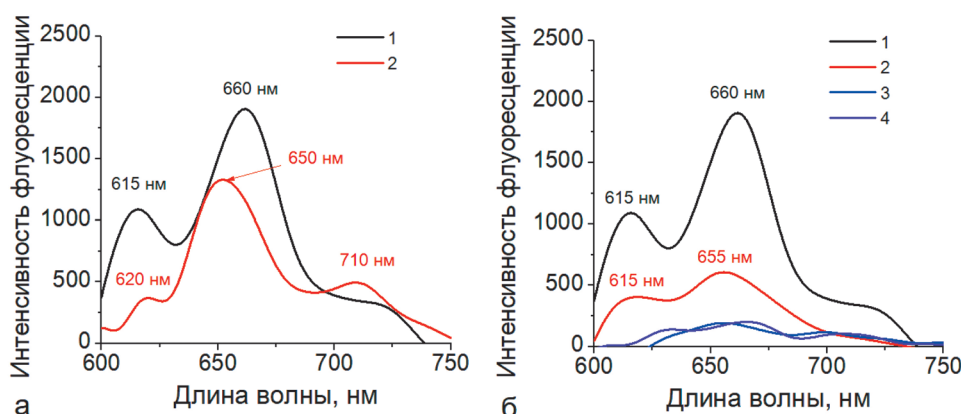


Рисунок 5. Спектры флуоресценции монослоев ZnTPyP (1) и ZnTCPP (2): (а) на поверхности деионизированной воды, (б) ZnTPyP на поверхности деионизированной воды (1), водного раствора (1 мМ) ацетата цинка (2), водного раствора оксида графена (0.01 мг/мл) (3) и водного раствора оксида графена в присутствии ацетата цинка в тех же концентрациях (4) после выдержки монослоев в течение 15 минут ($\lambda_{\text{exc}}=430$ нм).

этого монослоя при наращивании пленки методами ЛБ или послойной сборки.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант 16-13-10512.

References

Список литературы

1. Lüth H. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Vol. 4. Springer, **2001**.
2. Sanchez C., Boissière C., Grosso D., Laberty C., Nicole L. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 682–737.
3. Jaegermann W., Klein A., Mayer T. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4196–4206.
4. Gur I., Fromer N.A., Geier M.L., Alivisatos A.P. *Science* **2005**, *310*, 462–465.
5. Drisko G.L., Sanchez C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*(32), 5097–5105.
6. Sanchez C., Shea K.J., Kitagawa S. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 471–472.
7. Descalzo A.B., Martínez-Máñez R., Sancenón F., Hoffmann K., Rurack K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5924–5948.
8. Mendes R.F., Paz F.A.A. *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 495–509.
9. Long J., Yaghi O. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1203–1508.
10. Férey G. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191–214.
11. Falcaro P., Ricco R., Doherty C.M., Liang K., Hill A.J., Styles M.J. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5513–5560.
12. Peng Y., Li Y., Ban Y., Jin H., Jiao W., Liu X., Yang W. *Science* **2014**, *346*, 1356–1359.
13. Liu J., Chen L., Cui H., Zhang J., Zhang L., Su C.-Y. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6011–6061.
14. Li Y.-N., Wang S., Zhou Y., Bai X.-J., Song G.-S., Zhao X.-Y., Wang T.-Q., Qi X., Zhang X.-M., Fu Y. *Langmuir* **2017**, *33*, 1060–1065.
15. Laokroekiat S., Hara M., Nagano S., Nagao Y. *Langmuir* **2016**, *32*, 6648–6655.
16. Dong L., Gao Z.A., Lin N. *Prog. Surf. Sci.* **2016**, *91*, 101–135.
17. Stavila V., Talin A.A., Allendorf M. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5994–6010.
18. Decher G. *Science* **1997**, *277*, 1232–1237.
19. Ermakova E., Raitman O., Shokurov A., Kalinina M., Selector S., Tsivadze A., Arslanov V., Meyer M., Bessmertnykh-Lemeune A., Guillard R. *Analyst* **2016**, *141*, 1912–1917.
20. Arslanov V., Ermakova E., Michalak J., Bessmertnykh-Lemeune A., Meyer M., Raitman O., Vysotskij V., Guillard R., Tsivadze A. *Colloids Surf., A* **2015**, *483*, 193–203.
21. Srisombat L., Jamison A.C., Lee T.R. *Colloids Surf., A* **2011**, *390*, 1–19.
22. Seitz O., Fernandes P.G., Tian R., Karnik N., Wen H.-C., Stiegler H., Chapman R.A., Vogel E.M., Chabal Y.J. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 4384–4392.
23. Käfer D., Witte G., Cyganik P., Terfort A., Wöll C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1723–1732.
24. Hermes S., Schröder F., Chelmoski R., Wöll C., Fischer R.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13744–13745.
25. Petit C., Bandoz T.J. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *447*, 139–151.
26. Huang X., Zheng B., Liu Z., Tan C., Liu J., Chen B., Li H., Chen J., Zhang X., Fan Z. *ACS Nano* **2014**, *8*, 8695–8701.
27. Drain C.M., Varotto A., Radivojevic I. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1630–1658.
28. Baskaran D., Mays J.W., Zhang X.P., Bratcher M.S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6916–6917.
29. Geng J., Ko Y.K., Youn S.C., Kim Y.-H., Kim S.A., Jung D.-H., Jung H.-T. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12264–12271.
30. Geng J., Kong B.-S., Yang S.B., Jung H.-T. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5091–5093.
31. Chen Y., Mei T., Chen Y., Wang J., Li J., Fu Y., Dai G., Wang S., Xiong W., Wang X. *J. Solid State Electrochem.* **2016**, *20*, 2055–2062.
32. Wang Y., Zhang Y., Chen J., Dong Z., Chang X., Zhang Y. *Electrochem.* **2015**, *83*, 950–955.
33. Ge R., Li X., Kang S.-Z., Qin L., Li G. *Appl. Catal., B* **2016**, *187*, 67–74.
34. Zhu M., Li Z., Xiao B., Lu Y., Du Y., Yang P., Wang X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 1732–1740.
35. Karousis N., Sandanayaka A.S., Hasobe T., Economopoulos S.P., Sarantopoulou E., Tagmatarchis N. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 109–117.
36. Cárdenas-Jirón G., Borges-Martínez M., Sikorski E., Baruah T. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 4859–4872.
37. Koenig S.P., Boddeti N.G., Dunn M.L., Bunch J.S. *Nat. Nanotech.* **2011**, *6*, 543–546.
38. Zong Z., Chen C.-L., Dokmeci M.R., Wan K.-T. *AIP* **2010**.
39. Bunch J.S., Dunn M.L. *Solid State Commun.* **2012**, *152*, 1359–1364.
40. Chen F., Liu S., Shen J., Wei L., Liu A., Chan-Park M.B., Chen Y. *Langmuir* **2011**, *27*, 9174–9181.
41. Gan S., Zhong L., Wu T., Han D., Zhang J., Ulstrup J., Chi Q., Niu L. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3958–3964.
42. Wei L., Chen F., Wang H., Zeng T.H., Wang Q., Chen Y. *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 437–443.
43. Kim J., Cote L.J., Kim F., Yuan W., Shull K.R., Huang J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8180–8186.
44. Jia B., Zou L. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *568*, 101–105.
45. Tsujii K. *Surface Activity: Principles, Phenomena, and Applications*. Academic Press, **1998**.
46. Durbat P., Phase A.S.M.I.A. *Surfactant Science Series* **1999**, 47–98.
47. Adler A.D., Longo F.R., Kampas F., Kim J. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 2443–2445.
48. Pavinatto F.J., Gameiro A., Hidalgo A., Dinelli L., Romualdo L., Batista A., Neto N.B., Ferreira M., Oliveira O. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 5946–5952.
49. Ermakova E.V., Meshkov I.N., Enakieva Y.Y., Zvyagina A.I., Ezhov A.A., Mikhaylov A.A., Gorbunova Y.G., Chernyshev V.V., Kalinina M.A., Arslanov V.V. *Surf. Sci.* **2017**, *660*, 39–46.
50. Ermakova E., Enakieva Y.Y., Zvyagina A., Gorbunova Y.G., Kalinina M., Arslanov V. *Macroheterocycles* **2016**, *9*, 378–386.
51. Sakuma T., Sakai H., Araki Y., Wada T., Hasobe T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 5453–5463.
52. Qiu Y., Chen P., Liu M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9644–9652.
53. Guo P., Chen P., Liu M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 5336–5345.
54. Van Esch J., Feiters M., Peters A., Nolte R. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5541–5551.
55. Xu Y., Liu Z., Zhang X., Wang Y., Tian J., Huang Y., Ma Y., Zhang X., Chen Y. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1275–1279.
56. Krishna M.B.M., Venkataramaiah N., Venkatesan R., Rao D.N. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 3059–3068.

Received 05.12.2017

Accepted 20.12.2017